DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004131794

WPI Acc No: 1984-277334/198445

XRAM Acc No: C84-117543 XRPX Acc No: N84-207021

Toner contg. coated magnetic particles - with coating layer of reaction prod. of silane coupling agents and organic cpds. having suitable functional qps.

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS)

Inventor: IMAMURA T; TAKEUCHI T; TETSUTANI T; YASUDA S

Number of Countries: 007 Number of Patents: 009

Patent Family:

Pa [°]	tent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EΡ	124021	Α	19841107	EP 84104370	A	19840418	198445	В
JΡ	59200254	Α	19841113	JP 8375324	Α	19830428	198451	
JP	59200256	Α	19841113	JP 8375325	Α	19830428	198451	
JP	59200257	Α	19841113	JP 8372885	Α	19830428	198451	
US	4530894	Α	19850723	US 84602587	· A	19840420	198532	
ΕP	124021	В	19870909				198736	
DE	3466093	G	19871015				198742	
JP	92081189	В	19921222	JP 8375324	Α	19830428	199303	
JΡ	93040307	В	19930617	JP 8375325	A	19830428	199327	

Priority Applications (No Type Date): JP 8375325 A 19830428; JP 8375321 A 19830428; JP 8375324 A 19830428; JP 8372885 A 19830428

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2700870; DE 2841427; DE 3043040; FR 2436423; JP 57124740

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 124021 A E 42

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

EP 124021 B E

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL

JP 92081189 B 6 G03G-009/083 Based on patent JP 59200256

JP 93040307 B 4 G03G-009/083 Based on patent JP 59200257

Abstract (Basic): EP 124021 A

Toner comprises magnetic powder covered with a coating layer comprising the reaction prod. between 1 (a) a silane coupling agent contg. an amino gp. and 1 or more of 2 (a) a cpd. having a carbonyl carboxyl gp., an acid anhydride cpd., an isocyanate cpd. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more) or a 12-52C ketene dimer; or 1 (b) a silane coupling agent contg. an isocyanate gp. and one or more of 2 (b) a cpd. having an -OH gp., an amine cpd. or a cpd. having a carboxyl gp. (all 3 having a mol. wt. of 100 or more); or 1 (c) a silane coupling agent contg. an epoxy gp. and one or more of 2 (c) a cpd. having an -OH gp., a cpd. having a carboxyl gp. (both having mol. wt. of at least 100) or a copolymer of a di- or monoalkylamino-alkyl (meth) acrylate and a hydrophobic vinyl monomer.

Prepn. of such toner where characteristically a magnetic powder is heat treated with the above reaction prod. where the silane coupling agent is used in an amt. of 0.1-5 wt.%.

USE/ADVANTAGE - Dispersibility of the toner in a binder is improved by the coating.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 124021 B

A magnetic toner which comprises magnetic powder and a coating layer to cover said powder which layer comprises a reaction product of (1) a silane coupling agent and (2) one or more compounds having a functional group reactive with the functional group of the silane, characterized in that the silane coupling agent contains an amino group, an isocyanate group or an epoxy group and reacts with compounds (I) to (X), wherein the amino-containing silane coupling agent reacts with compounds (I) to (IV) whereby (I) is a compound having a carboxyl group and a molecular weight of at least 100, selected from higher

fatty acids having 8 to 22 carbon atoms, homopolymers and copolymers of alpha, beta-unsaturated carboxylic acids, copolymers containing alpha, beta-unsaturated carboxylic acids, (II) is an acid anhydride having a molecular weight of at least 100 selected from acid anhydrides having 4 to 32 carbon atoms, polymers of maleic anhydride, and copolymers containing maleic anhydride, (III) is an isocyanate compound having a molecular weight of at least 100, and (IV) is a ketene dimer having 12 to 52 carbon atoms, wherein the isocyanate-containing silane coupling agent reacts with compounds (V) to (VII), whereby (V) is a compound having a hydroxyl gp and a molecular wt of at least 100, selected from higher alcohols having 8 to 22 carbon atoms, phosphates of the general formula: (RO)1PO(OH)3-1 wherein R represents an alkyl or alkenyl group and I represents a number of 1, 1,5 or 2, phosphates of the general formula: (RO(AO)n)1PO(OH)3-1 wherein R represents an alkyl or alkenyl group, A represents an alkylene group 2 to 4 carbon atoms, I represents a number of 1,1,5 or 2 and n represents an integer of 1 to 30, phosphates of the general formula: (RCOO(AO)n)1PO(OH)3-1 wherein wherein R,A,I and n have the same meaning as above, partial esters of polyhydric alcohols with homopolymers an copolymers of monomers having a copolymerizable double bond and a hydroxyl group in the molecule,

Abstract (Equivalent): US 4530894 A

Magnetic toner comprises a homogeneous dispersion of magnetic powder in resin or wax binder. The powder particles are coated with a layer comprising the reaction prod. of (A) a silane coupling agent contg. an amino, isocyanate or epoxy reactive gp. with (B) a cpd. contg. a functional gp. reactive with the reactive gp. of (A).

Combinations of (A) and (B) are specified e.g. when (A) contains an amino gp. (B) may be a 8-22C fatty acid, homo- or copolymer of alpha, beta-unsatd. carboxylic acid, copolymer contg. alpha, beta-unsatd. acids, 4-32C acid anhydride etc. When (A) contains an epoxy gp. mono-, di- or polyisocyanate and ketene dimer. When (A) contains isocyanate gp. (B) is higher alcohol, alkyl phosphate, prim. sec. or tert. amine, polyalkylene polyamine and higher fatty acid. (B) is e.g. an 8-22C higher alcohol or 8-32C fatty acid.

ADVANTAGE - The magnetic powder has improved dispersibility in the binder and bonding st-ength between the binder and powder are improved.

Title Terms: TONER; CONTAIN; COATING; MAGNETIC; PARTICLE; COATING; LAYER; REACT; PRODUCT; SILANE; COUPLE; AGENT; ORGANIC; COMPOUND; SUIT; FUNCTION; GROUP

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05D; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0016 0034 0038 0202 0205 0218 0222 0231 0239 0243 0306 0495 0502 3013 0537 3062 1288 1291 1369 1415 1416 2000 2001 2177 2178 2180 2198 2199 2202 2207 2307 2511 3251 2572 3252 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 039 04- 040 041 046 047 05- 055 056 074 076 077 081 082 104 105 106 143 144 151 155 157 220 229 231 239 24@ 24- 240 250 27@ 273 303 311 359 360 445 475 477 52& 53& 532 533 535 536 54& 597 600 658 659 688 724 725

Derwent Registry Numbers: 0122-S; 0479-S; 0708-S; 0843-S

① 日本国特許庁 (JP)

[®]公開特許公報(A)

①特许出頌公開 昭59-200254

Mint. Cl.3 G 03 G 9/08

跛别記号

庁内登理番号 7265-2H 砂公開 昭和59年(1984)11月13日

発明の数 1 符查价求 未設求

(全 6 頁)

60磁性トナー

创特 顯 昭58-75321

砂田

頤 昭58(1983) 4月28日

切発 明 者 今村哲也

宇都宮市石井町2990-6 紫房苑

切発 明 者 竹内節

宇都宫市平出町4334-85

⑫発 明 者 鉄谷考史

宇郁宮市元今泉6-5-1サン

コーポ406宮

切発 明 者 安田晋一郎

和歌山市弘西674-16

色田 願 人 花王石絵株式会社

京京都中央区日本桁茅場町1丁

目14番10号

⑩代 理 人 弁理士 古谷砂

1 発明の名称

母 经 母

2 毎許的束の箆図

アミノ芯を有するシランカップリング剤と、 数アミノ茲と反応し得る官館茲を存する下記(j) - 例からなる群より選ばれる1個叉は2種以上 の化合物との反応生成物で複数された間を有す る既性份を含むととを特似とする歴性トナー。 (1) 分子盤100以上のカルポキシル荘合有化

四 分子进100以上の数無水物

四 分子位100以上のインシアナート化合物

3 発明の解析を説明

本発明は世子写真法、舒電印引法与にかいて、 四気的な仮又は幽気的階級を現扱するのに用い られる磁性トナーに似する。

従来、電子写真法あるいはが世印刷法として は、たとえば函像電子学会館(1976年発行。

5巻、4号、175頁)毎K配放されているよ うに多数の方法が知られているが、一般には、 光褐紅性物質を利用した原先体上に紅々の手段 により食気的前像を形成し、次いで証符像をト ナーを用いて現像し、又必要に応じて無碍の伝 写材にトナーから成る研修を伝写した後、加偽。 圧力、皮いは、梧削蒸気等により定剤し、コピ - を役るものである。

現像剤としては、合成樹脂・ワックスあるい は天然樹脂中に染料、顔料を分散させたトナー と歌元侠あるいはフェライト追迎曲ャヤリアと からなる二皮分トナー現仏例と、合成樹脂、ワ ツクスあるいは天然御脂中にマグネクイトなど の磁性形を分配させた磁性トナーからなる一度 分トナー現の別がある。

一成分系列係方法は現像剤にやヤリナを用い ないので、ヤヤリアとトナーの旅台比応の調盛 が不安であり、また、ヤヤリアとトナーを完分 **均一に以合するための規模操作を特に必要とし** ないから収役役員金体を簡略且つコンパクトに

府成で色ると云う利点を有する。

更に、キャリアの経時的劣化に基づく、現像 西質の低下と云つた不都含も生じない。

しかしながら、これらの磁性トナーは大きな 表面エネルギーを持つ無機磁性分を、小さな裂 面エネルギーの質脂やワツクス中に均一に分位 させることが必要であり、磁性切とかかる樹脂 毎との親和性が乏しいために、均一に分散させ るととは容易ではない。そのため、両名の此様 工程に長時間を供したり、大きな推算エネルギ - を有する世殿根を用いて均一分散を遊放させ よりとする試みがなされているが、それでもな か、磁性物が現在することが多い。また、均一 **に分散したとしても、両者間の後粒エネルギー** が小さいために、心験物を告砕してトナー化す る際、あるいはトナーを珍晓に祝客様で使用す る駅に、磁性砂がトナーから遊離することもあ る。この遊艇磁性粉は感光体を損傷させたり、 必允体特性に好ましくない影響を与え、その結 **県安定した匪伴を得ることができなくなる。**

本祭明省らは、配性トナーに関する上述の現状に能みさらに鋭な研究の結果、アミノ薪を有するシランカップリング割と、放下ミノ薪と反応し得る化合物との反応生成物で磁性研を被けると、磁性粉の分似性に優れ、かつ磁性粉と動動的あるいはワックスとの結合強度が大きい磁性トナーが得られることを見い出し本え明を発成させた。

ナカわち本発明は、アミノ基を有するシランカップリング制と、該アミノ基と反応し得る官能逃を有する下記(i)〜Mからなる群より選ばれる1 造又は2 種以上の化合物との反応生政物で被覆された暦を有する配性粉を含む歴性トナーを提供するものである。

- (1) 分子登100以上のカルポキシル語含有化
- (11) 分子登100以上の超級水物
- 畑 分子負100以上のインシアナート化合物
- (M) 脱密数12~52のケナンダイマー

本発明に用いることができるアミノ基を有す

既性トナーに関するかかる欠点を解析させる ために、値々の方法が珍えられている。例えば **組点40~200での新防袋化合物で磁性份の 投面を被弧するととにより、トナーとしての物** 型的・化学的安定性を高めようとする試み(特 開昭50-139745)、アクリル樹脂ある いはスチレン樹脂で磁性粉の表面を校復すると とにより、高限度多四気下における伝写効率の 低下を防止しよりとする試み(特別昭 5 4 - 1 30130)、反応性のシラン化合物で処理さ れた磁性切を共放合性モノマー中に分散させ、 瑟樹葺合で匿合せしめるととにより街脂中への 雄性物の分散性を高め、さらに磁性物のトナー からの遊離を防止しようとする試み(特別昭 58-7646)等が提案されている。しかし ながら、かかる虱みによつてもなむ、マグネタ イト等の磁性粉を樹脂やワックス中に容易にし て均一に分伙せしめるととは困難であり、また 磁性粉と樹脂あるいはワツクスとの側の結合強 皮の面でも前足されるものとは含い趾い。

本発明に係わる的記(1) ~ 例の化合物は、例えば立体監容等によりアミノ基を有するシランカップリング剤と突質的に反応しない化合物以外のものであれば特に限定されないが、それぞれにつき代釈的な化合物群と具体的化合物名を以下に例示する(ただし、イソシアナート化合物については具体的化合物名のみを例示する。)。
(1) 分子位100以上のカルボャンル基合有化合物

<化合物群>

- ο 炭末数8~22の高級脂肪酸
- o e.8 不包和カルポンのよりたるホモポ リマー又はコポリマー
- o a.g 不然和 カルポン配を含むコポリマ - 等

特局場59-200254(3)

く具体的化合物名>

ラクリンロ、ミリステン酸、パルミテン酸、ステアリン段、オレイン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、オリマレイン酸、アクリル段とマレイン酸のコポリマー、マレイン酸と o - オレフインのコポリマー、メタクリル Qとステレンのコポリマーな

- 四 分子型100以上の数無水む く化合物料>
 - □ 具品館 4 ~ 5 2 の散無水物
 - 無水マレイン酸からせるポリマー
- 無水マレイン酸を含むコポリマー等

く具体的化合物名>

オクタデカエルとはく破無水物、ドデセニルとはく仮無水物、ボリ紙水マレイン酸、無水マレイン酸とメタクリル飲とのコポリマー、 無水マレイン酸とメタクリル飲とのコポリマー、 無水マレイン酸とローオレフインとのコポリマー等。

毎 分子登100以上のイソシアナート化合物 <具体的化合物名>

(式中 B₁ 及び B, は各 A 炭 象数 4 ~ 2 4 の 炭化水 泉苔を 数わす) で 扱わされる ケテン ダイマー。

く具体的化合物名>

オクテルケテンダイマー、オクタデシルケ テンダイマー、エイコシルケテンダイマー、 オクテニルケテンダイマー、オクタデセニル ケテンダイマー、ドデシルフエニルケテンダ イマー等。

本発明にかいて、アミノ基を有するションカンブリング所と、前記(I) ~ 例から選ばれる化合物との反応生成物によって根板された磁性粉を得る方法は毎に限定されず、例えば以下に示す方法が例示される。

- イ) 不信性有限解析中で母性份(1)に先十アミノ 益含有シランカップリンク剤(ii)を加熱処理し、 その後的記(1)~例からなる即より選ばれる1 検又は2程以上の化合物(i)を加熱処理する方 法。
- ロ) 不活性有段影供中で上記(1)と(1)と(1)を一括

ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレングリコールとジフェニルメタンジイソシアナートから 的場される分子末端がイソシアナートあでも る化合切、1.4ーブタンジェールとアジビン 取から得られる分子末端がヒドロキシん芯で あるエステル1モルとトリレンジイソシアナートでもなるエステル1モルとトリレンジイソシアナートではながインシアナートでは

アナート茲である化合物、トリメテロールプロパン1モルとジフェニルメタンジインシアナート 3 モルから関係されるインシアナート 基 3 個を有する化合物、ペンタエリスリトール1 モルとトリレンジインシアナート 4 モルから誘導されるインシアナート 蘇!但を有する化合物等。

混合し加以処理する方法。

八 不活性有級務飲中で先十上記(II)と同を反応させ、その後(I)を添加して加熱処理する方法。本発明に係わるアミノ恋を有するシランカップリング刷の使用量は、 磁性分に対して 0.1~15 登量を 80度であり、 好ましくは 0.5~1.5 登量を 80度であり、 好ましくは 0.5~1.5 登量を である。また、 前記(I)~0)からなる評より 退ばれる 1 様又は 2 種以上の化合物の 使用量は、アミノ基を有するシランカップリング剤の 2~4 倍量(意意茲學) が適当である。

磁性勢の処理において用いることができる不 活性解禁としては、ペンセン・トルエン・マン レン・メテルエテルケトン・メテルイソプテル ケトン・ジェテルケトン・シクロへマサノン等 を芯げることができる。熔盤の使用位は特に限 定されず、反応物を仕込んだときの粘度が迫当 になるように加減すればよい。

本発明の租性トナード用いるととができる租 性切としては、従来より租性トナード用いられ て 2 た磁性材料はすべて使用可能であり、例え ば、マグネタイト、フェライト、飲、ニッケル、 く私性トナー製造①> コパルト等の 末を挙げることができる。

20, 100, 2

本発明においては、アミノ基を有するシラン カップリング剤と、鉄アミノ基と反応し得る官 起碁を有する前記(1)~切からたる群より選ばれ る化合物との反応生成物で被獲することが重要 てあり、アミノ基と反応し得ない化合物を用い て磁性物を被疑しても、性能的に測足される磁 @ 0 A - 6 @ 8 C E A R O O O O O

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明 するが、本発明はとれら実施例に限定されるも のではない。なお、実施のおよび比較例中の部 はすべて重量部を意味する。

夹 施 例

200000

冷却管付4ツロフラスコに、マグネダイト(产 出工泉のEPT-500)100部、トルエン500 郎、シランカンブリング剤である HgNCgHg81(OCgHg1); により、平均粒揺12~15 /m の磁性トナー を1部およびステアリン酸3部をとり、80℃ て2時間提拌し、その後多盤のトルエンでマグ オタイトを洗い、次いで乾燥させた。

メテルメタクリレート (MMA) /ステレン (Bt) 共重合体(共重合モル比 M M A / 8 t = 5 0 / 5 0。 分子量 2 万) を協合し、磁性トナー製造①に配 戦の方法により、勧紛砕物を得た。眩暈粉砕物 を250℃の熱風で球状化処理を行い、サイク ロンより分級し、平均粒径25 mmの磁性トナー を得た。

く磁性物の分散性の評価>

前述の概性トナー製造①かよび②で得られた 磁性トナーを、それぞれ別々に一定最白紙上に 取り、磁性粉の分散状態を顕数鏡で觀察した。 マグネタイトの個在が全く雌越できない状態を 3 (分散性良好)とし、マグネタイトの個在が はつきりと確認され、その個在提も多い状態を 1 (分散性不良)とし、1~5の数似で表わし た。との結果は表~りに示す。

く故性粉の遊城性の評価>

前述の遺性トナー製造ので得られた磁性トナ ーを、試験用磁気ブラシュニット中で 8 時間投 押し、磁性トナーからのマグネタイトの遊脳最

前記の方法により得られた表面被覆マグネ タイト55都と、ピスフェノール米ポリエス テル側脂(花王石雄 株)製のニュートラック 382A) 45部とを混合し、数混合物を2軸 押出し森林機ドー度通して連載し、次いで、 ホンカワミクロン (株) の粉砕機(登録商額名 :パルペライザー)で租券砕し、さらに気旋 文少三义上: 化不值的群儿 九。其面别种地位。 230℃の熱風で球状化処理を行い、サイク ロンより分級し、平均粒径12~13 Am の磁 性トナーを存た。

く恐性トナーが造むる

表面被疑された上記マグネタイト 6 D 部と 然点108℃のポリエテレンワックス40部 とを連合し、政性トナー製造①に記載の万法 を得た。

く似性トナー製造の>

表面被覆された上記マグネタイト80部と

を調べた。マグネタイトの遊離が全く認められ たい協合を5(良好)とし、マグネタイトのほ ぼ金追が遊職した場合を1(不良)とし1~5 の数値で表わした。との結果は表-1に示す。 **穿 旅 例 2**

実施例1で用いたステナリン酸の代りに、マ レイン酸 (MA) / メタクリル酸 (MEA) 共産合体 (共立合モル比 M A / M E A = 5 Q / 5 D。分子量 950)る部を用いる以外は、契約例1と同様 にして、表面被数されたマグネタイトを得た。 次いで、放表面被数マグネタイトを用いて実施 例1の方法に準じて3種類の磁性トナーを製造 し、実施例1と同一の方法により、マグネタイ トの分散性および遊駐性の評価を行つた。とれ ちの結果は狭っした示す。

夹 尬 例

奥施例(で用いたステアリン数の代りに、ド デセニルとはく酸無水物を 3 部用いる以外は実 始例 1 と何様にして、表面被殺されたマグネタ イトを得た。次いで、飲袋面被費マグネタイト

特局昭59-200254(6)

1.

を用いて交流例1の方法に応じて3回額の磁性 トナーを収立し、突动例1と同一の方法により、 マグネタイトの分別性かよび遊離性の評価を行 つた。これらの結及は表-1に示す。

交 箱 例 4

突筋例1で用いたステアリンQの代り代、ダイヤカルナ30(αーオレフインと紙水マレインQの共立合体、三径化成(株) 独)を3個用いる以外は央筋例1と網版にして、硬面な優されたマグネタイトを投た。次いで、該交面被数でメタネタイトを用いて交筋例1の方法に単して3個の磁性トナーを回避し、突筋側1と同一の方法により、マグネタイトの分散性シよび飛ばせの評価を行つた。これらの簡果は設~1に示す。

突線例 1 で用いたシランカップリング制の代 りに H, NC, H, NHC, H, 81(OCH, 1) で扱わされるシ ランカンプリング剤を 1 部、またステアリン値 の代りに 4.4'- ジフェニルメタンジイソシアナ-

つた。 とれらの館. 朵は表 - 1 に示す。 衷 路 例 7

央権例1で用いたステアリン酸の代りに、オクテルケテンダイマー3.5 部を用いる以外は、交換例1と同様にして、表面被優されたマグネタイトを得た。次いで、放発面被優マグネタイトを用いて、実施例1の方法に知じて3短数により、マグネタイトの分配性かよび遊離性の質を行つた。これらの結果は収一1に示す。比 吹 例 1

東路例! で用いたマグネタイトを何ら校面被優することなくそのまま用いて、突然例! の方法に応じて 5 哲型の祖性トナーを設造し、突然例! と同一の方法により、マグネタイトの分は性かよび避難性の計価を行つた。これらの結果は衰-1 に示す。

比较例 2

交換例 1 で用いたマグネタイトおよび シランカップリング削を用いて、突旋例 1 と阿根にし

トを5 毎用いる以外は実施例1 と同似にして、 段面被包されたマグネタイトを得た。次いで、 威表面包質マグネタイトを用いて突旋例1 の方 法に応じて5 短頭の磁性トナーを製造し、 突 協 例1 と同一の方法により、マグネタイトの分段 性かよび違随性の評価を行つた。 これらの結果 は及-1 に示す。

東 均 気 🔥

てシランカップリング列のみで表面被倒されたマグネタイトを相た。 次いで被殺面処理マグネタイトを用いて、突絡例1の方法に総じて3 組製の母性トナーを設造し、突ね例1と同一の方法により、マグネタイトの分改性をよび強強性の評価を行つた。 これらの結及は級-1に示す。比 敏 例 3

表一 1

#	B性 トナー 歯脂 FCの分散性		歯脂をひ分散性	ワックス中での 分数性	选帧性					
Γ		\[\bar{\pi}\]	5	5	5					
		2	5	5	5					
	爽	3		5						
	施	4	3	3	S					
	91	5	3	3	5					
ł		6	5	3	5					
		,	5	5	5					
	u	1	1	1	2					
	比較例	2	1	2	3					
	₽Ų	5	2	2	3					